



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 05 578.9

Anmeldetag: 11. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zur Reduzierung
des aerosolbedingten Austrages aus einer
Trennkolonne

IPC: B 01 D 53/76

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'de'.

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BASF Aktiengesellschaft

11. Februar 2003
B02/0947 IB/HKE/bl

5 **Verfahren und Vorrichtung zur Reduzierung des aerosolbedingten Austrages aus
einer Trennkolonne**

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des aerosolbedingten Austrages aus
einer Trennkolonne, eine Vorrichtung sowie eine Verwendung.

Als Aerosole werden thermodynamisch stabile Suspensionen von festen oder flüssigen
Partikeln in Gasen bezeichnet, wobei als oberer Grenzwert für den Partikeldurchmesser in
der Regel ein Wert von etwa 10 µm angegeben wird.

15 Die Bildungsmechanismen von Aerosolen sind in der Literatur ausführlich beschrieben,
beispielsweise in K. Schaber: Chem. Eng. Sci., 1995 (50), 8, 1347 bis 1360. Hierzu zählen
insbesondere die Bildung durch Gasphasenreaktionen, durch Desublimation oder durch
Unterschreitung der Taupunktsgrenze und anschließender Kondensation an homogenen
20 oder heterogenen Keimen. Während Reaktionsaerosole durch die gezielte Beeinflussung
der Gaszusammensetzung unterdrückt werden können, ist die Bildung von Kondensations-
aerosolen in feucht betriebenen Apparaten, beispielsweise in Gaswäschern, vielfach
zwangsläufig. Sie ist in der Regel nur apparativ zu beeinflussen, da in technischen Prozes-
sen lokale Gasphasenübersättigungen sowie das Einbringen von Kondensationskeimen
25 üblicherweise nicht vermieden werden können.

In herkömmlichen Füllkörperschüttungen lassen sich größere Tropfen, ab etwa 10 µm,
abscheiden. Eine Verschiebung der Abscheidekurven in den Feinbereich der Tröpfchen ist
jedoch nur durch zunehmende Anströmgeschwindigkeit oder eine deutliche Verlängerung
30 der Füllkörperschüttung und somit zunehmenden Druckverlust möglich. Wegen des großen
Druckverlustes bzw. hohen apparativen Aufwandes bei hohen Geschwindigkeiten er-
scheint es daher nach A. Bürkholz: Chem.-Ing.-Tech. 1976 (48), 9, 795 unzuweckmäßig,
herkömmliche Füllkörperschüttungen zur Abscheidung feiner Nebel unterhalb von ca. 2
µm einzusetzen.

Gleiches gilt auch für Drahtgestrick-Tropfenabscheider sowie für weitere herkömmliche Tropfenabscheider, wie Zyklone oder Umlenkabscheider, die alle auf dem Prinzip der Trägheitsabscheidung basieren.

5

Erst in Venturiwäschern oder Diffusionsabscheidern werden die erforderlichen Trenngrenzen zur Aerosolabscheidung erreicht, jedoch unter Inkaufnahme von erhöhten Investitions- und Betriebskosten.

10

Es ist möglich, die Bildung von Kondensationsaerosolen in Trennkolonnen durch eine geeignete Verfahrensführung, und zwar insbesondere durch Erhöhung der Betriebstemperatur zu vermeiden. Durch höhere Temperaturen kann der Sättigungsgrad der Gasphase reduziert und eine Unterschreitung der Taupunktslinie durch den Temperatur-Zusammensetzungs-Pfad der Trennoperation verhindert werden. Ein Betrieb bei erhöhten Temperaturen ist nicht in jedem Fall zielführend, da Übersättigungen sich damit nicht an jeder Stelle verhindern lassen, die Gaslöslichkeit der abzutrennenden Komponenten in der Regel mit steigender Temperatur verschlechtert wird und erhöhte Werkstoffbeanspruchungen (zum Beispiel beim Einsatz von Kunststoffen bei der Absorption von Chlorwasserstoff) auftreten.

20

Aus H. C. Reijnen: Abscheidung von Feinstaerosolen in Chemie Anlagen Verfahren 1988, August, Seiten 12 und 13 ist ein Mehrstufen-Verfahrenssystem für Rauchgasentschwefelungen von Kohlenkraftwerken und Müllverbrennungsanlagen bekannt, mit Vorabscheidung von Aerosolen größer als $3\text{ }\mu\text{m}$ in ersten Stufe, Bedüsung mit Wasser/Dampf bzw. Luft in einer zweiten Stufe zwecks Aerosolwachstum von einer Partikelgröße von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ auf $0,8\text{ bis }1,0\text{ }\mu\text{m}$, einer dritten Koaleszierstufe, wobei unter Flutungsbedingungen eine Aerosolagglomeration von einer Partikelgröße von $0,8\text{ bis }1\text{ }\mu\text{m}$ auf $10\text{ bis }12\text{ }\mu\text{m}$ erreicht wird und eine Endabscheidung von Tropfen in einer vierten Stufe, wobei Tropfen größer als $10\text{ bis }12\text{ }\mu\text{m}$ abgeschieden werden. Das Verfahren beschreibt ausschließlich die Abscheidung von Reaktionsaerosolen.

30

35

Im Zuge der Verschärfung der Immissionsschutzvorschriften müssen neu zu genehmigende Apparate und Anlagen gesteigerten Anforderungen bezüglich der Schadstoffemission genügen. So wird beispielsweise durch die aktuelle TA (Technische Anleitung)-Luft der zulässige Staubwert von 50 mg/m^3 auf 20 mg/m^3 abgesenkt. Zusätzlich können bei bereits bestehenden Anlagen Emissionsbegrenzungen durch nachträgliche Anordnungen erforderlich werden.

Es war Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es ermöglicht, bestehende Trennkolonnen in wirtschaftlicher Weise dergestalt nachzurüsten, dass sie die neuen Anforderungen an die Luftreinhaltung erfüllen. Es soll insbesondere ein aerosolbedingter Austrag aus Trennkolonnen verringert oder vermieden werden, oder es sollen Wertstoffe gewonnen werden, indem Aerosole in wirtschaftlicher Weise, unter Ausnutzung der wirksamen Trennmechanismen (Trägheit und Diffusion), abgeschieden werden.

Es war auch Aufgabe der Erfindung, eine Trennkolonne zur Verfügung zu stellen, in der Aerosole kostengünstig, unter Ausnutzung der wirksamen Trennmechanismen (Trägheit und Diffusion) abgeschieden werden können und die darüber hinaus mit vorgebbarem Druckverlust betrieben werden kann, der unabhängig vom Gasstrom des auszutrennenden Gasmisches durch den Apparat einstellbar ist.

Die Lösung besteht aus einem Verfahren zur Reduzierung des aerosolbedingten Austrags aus einer Trennkolonne, in der aus einem gasförmigen oder flüssigen Ausgangsgemisch eine oder mehrere Komponenten an trennwirksamen Einbauten abgetrennt werden, wobei in einer Gasphase in der Trennkolonne Aerosole vorhanden sind oder gebildet werden, wobei man die trennwirksamen Einbauten an einer oder mehreren Trennstellen segmentiert und man die Trennstelle(n) dergestalt bestimmt, dass die Aerosole an der oder den Trennstellen mindestens 50 % ihrer maximalen Partikelgröße aufweisen und wobei man an jeder Trennstelle einen Einbau vorsieht, den man zumindest partiell geflutet betreibt, unter Ausbildung einer kontinuierlichen Flüssigphase zumindest in Teilbereichen des Einbaus, an die die Aerosole gebunden werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird somit eine einfache konstruktive Lösung zur Verfügung gestellt, die einen wirtschaftlichen Weg zur Gestaltung neu zu errichtender Apparate sowie zur Nachrüstung vorhandener Apparate zur Verfügung stellt, wonach Aerosole kostengünstig, unter Ausnutzung der wirksamen Trennmechanismen (Trägheit und Diffusion) abgeschieden werden können.

Unter dem Begriff Trennkolonne werden vorliegend alle Apparate verstanden, die in der Verfahrenstechnik zur Durchführung von thermischen Trennverfahren eingesetzt werden. Hierzu zählen insbesondere Destillationskolonnen, Reaktivdestillationskolonnen, Reaktionskolonnen, Reaktivextraktionskolonnen, Absorptionskolonnen (Gaswäscher), Desorptionskolonnen (Strippkolonnen) Adsorptionskolonnen oder Apparate zur Durchführung von Membrantrennverfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren bezieht sich insbesondere auf die Verbesserung von Absorptionskolonnen, auch als Gaswäscher bezeichnet. Gaswäscher werden in der Verfahrenstechnik in großem Umfang eingesetzt. Es sind in der Regel rohrförmige Apparate mit Innendurchmessern im Bereich von 100 bis 8000 mm, die zur Abtrennung einer oder mehrerer Komponenten aus einem Gasgemisch durch Absorption in eine Waschflüssigkeit eingesetzt werden. Hierbei kann es sich um unerwünschte Komponenten („luftfremde“ Stoffe), in Verfahren zur Luftreinhaltung oder, im Gegenteil, um Wertstoffe handeln. Zur Verbesserung des Stoff- und Wärmeaustausches sind Gaswäscher mit trennwirksamen Einbauten, beispielsweise Schüttungen, geordneten Packungen oder Böden ausgestattet.

In Trennkolonnen, insbesondere in Gaswäschern können sich Aerosole, nach allen bekannten Bildungsmechanismen, insbesondere Reaktionsaerosole und/oder Kondensationsaerosole und/oder Sublimationsaerosole bilden. Aerosole können nur zwischenexistent sein, das heißt nur in Teilbereichen des Gaswäschers vorhanden sein.

Erfindungsgemäß werden die vorhandenen trennwirksamen Einbauten der Trennkolonne, insbesondere des Gaswäschers an einer oder mehreren Trennstellen segmentiert, wobei man die Trennstelle(n) dergestalt bestimmt, dass die Aerosole an der oder den Trennstellen mindestens 50 % ihrer maximalen Partikelgröße aufweisen.

Es ist dem Fachmann bekannt, wie er die Aerosol-Partikelgrößen in Trennkolonnen berechnen kann: Durch eine segmentweise Berechnung des gekoppelten Stoff- und Wärmeübergangs kann ein Temperatur- und Konzentrationsprofil für eine Trennkolonne im Gegen- und Gleichstrom berechnet werden. Für eine im Gegenstrom betriebene Kolonne kann beispielsweise der kommerziell erhältliche Stoff-Wärmeübergangssimulator „ASPEN RAEFRAC®“ (Hersteller: ASPEN Technology, Cambridge, Mass., USA) verwendet werden. Hierzu wird die Kolonne rechnerisch in einzelne axiale Segmente unterteilt und in jedem Segment i die Partikeldrücke p_i der gasförmigen Komponenten berechnet.

In den einzelnen Segmenten stehen die Gas- und Flüssigphase jedoch nicht im Gleichgewicht. Man erhält daher die Partialdrücke der kondensierbaren Komponenten für die nicht im Gleichgewicht befindliche Gasphase $\sum P_j^\infty$, wobei j eine Laufvariable für die Anzahl der verschiedenen dampfförmigen Komponenten darstellt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahren wird nun für die Gasphase eine isotherme Gleichgewichtsstufe für den Kondensationsvorgang berechnet. Aus dieser Berechnung erhält man die Partialdrücke der kondensierbaren Komponenten im isothermen Gleichgewicht $\sum P_{j,Ghw}^{\infty}$.

5

Aus den Ergebnissen für die isotherme Kondensation der Gasphase lässt sich der Sättigungsgrad S_i für jedes einzelne Kolonnensegment nach Gleichung (1) berechnen.

$$S_i = \frac{\sum P_j^{\infty}}{\sum P_{j,Ghw}^{\infty}} \quad (1)$$

10

Mit den so berechneten Sättigungsgraden S_1 kann nun in einem ersten Schritt abgeschätzt werden, ob ein Partikel bestimmter Größe und bestimmter Benetzungseigenschaften durch Kondensation anwachsen kann.

15

Eine solche Abschätzung kann anhand der bekannten Gleichungen zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen dem Sättigungsgrad S^* und dem Partikelradius R_p^* im Gleichgewichtszustand (Symbol-Zeichen $*$ = Gleichgewichtszustand) erfolgen. Für ein vollständig benetzbares Partikel kann dieser Zusammenhang beispielsweise mit Hilfe der sogenannten Kelvin-Gleichung

20

$$\ln S^* = \frac{2\sigma_{gl} V_1'}{kTR_p^*} \quad (2)$$

beschrieben werden. Hierbei beschreibt σ_{gl} die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen das Gas, v_1' das Molekylvolumen, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

25

Für vollständig benetzbare Partikel, die zusätzlich gelöste Komponenten (zum Beispiel Salze) enthalten, sowie für schlecht benetzbare Partikel stehen entsprechende Zusammenhänge zur Verfügung. Hierzu wird auf die Habilitationsschrift „Messen, Konditionieren und Abscheiden feinsten Aerosolpartikel von Dr.-Ing. habil. Bernd A. Sachweh, Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Universität Kaiserslautern, 1996 (dort Gleichungen 2-14a und 2-18) verwiesen, die hiermit voll empfänglich in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Patentanmeldung einbezogen wird.

30

Ist der tatsächliche Sättigungsgrad S größer als der entsprechende Gleichgewichtswert S^* , so kann prinzipiell eine Kondensation an den als Keimen wirkenden Partikeln erfolgen. Dieser Vorgang wird als Aktivierung der Partikel bezeichnet. Ist der tatsächliche Sättigungsgrad dagegen kleiner als der entsprechende Gleichgewichtswert S^* , so können die Partikel durch Verdampfung in ihrer Größe schrumpfen. Der Gleichgewichtswert S^s wird daher als kritischer Sättigungsgrad, der zugehörige Partikelradius als kritischer Partikelradius R_p^* bezeichnet.

Die Berechnung des kritischen Sättigungsgrades S^* als Funktion des Partikelradius gemäß Gleichung (2) oder gemäß der entsprechenden Gleichungen für Partikel mit gelösten Komponenten bzw. für schlecht benetzbare Partikel führt zu sogenannten Köhler-Kurven, welche schließlich eine Abschätzung darüber erlauben, ob Partikel bestimmter Größe und bestimmter Benetzungseigenschaften durch Kondensation anwachsen können. Wie in der erwähnten Habilitationsschrift dargestellt, zeigt sich, dass zur Aktivierung von Partikeln kleiner 50 nm, unabhängig von deren Benetzungseigenschaften, eine kritische Übersättigung erforderlich ist, die exponentiell mit abnehmender Partikelgröße ansteigt. Wird eine – Kondensation angestrebt, so sollte der Sättigungsgrad daher so eingestellt werden, dass Partikel größer als 50 nm zur Keimbildung beitragen können. Kleinere Partikel sind für die Keimbildung nicht zu berücksichtigen, da diese gleichzeitig nur in vernachlässigbarem Maße zum Partikelmassenaustrag aus einer Kolonne beitragen.

In einem zweiten Rechenschritt ist darüber hinaus der zeitliche Ablauf des Partikelwachstums durch die Kondensation zu beschreiben. Damit kann schließlich ermittelt werden, auf welche Größe die Partikel in Abhängigkeit von ihrer Verweilzeit im Apparat anwachsen können.

Hierzu wird in einem weiteren Rechenprogramm die Information über die segmentabhängigen Sättigungsgrade S_i mit Hilfe einer oder mehrerer weiterer Gleichungen dazu benutzt, um das Partikelwachstum über die Zeit t zu beschreiben. Dieses kann beispielsweise mit Hilfe der Gleichung (3) erfolgen.

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{S-1}{p_1 R_p} \left[\frac{L^2}{\lambda_L R_v T_\infty^2} + \frac{p-S p_{vs}(T_\infty)}{p D_{vg} P_{vs}(T_\infty)} \right]^{-1}, \quad (3)$$

worin S den Sättigungsgrad, p_1 die Dichte der Partikel (Flüssigkeit), L die latente Kondensationswärme, λ_L die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Mediums, R_v die Gaskonstante

des Dampfes, p den Gesamtdruck der Gasphase in der Trennkolonne, D_{vg} die Diffusionskonstante des Dampfes im Umgebungsmedium, p_{vs} den Partialdruck des Dampfes im Sättigungszustand und T_{∞} die Temperatur des umgebenden Mediums in unendlicher Entfernung von der Partikeloberfläche beschreiben. Entsprechende Gleichungen, die eine Berücksichtigung der gekrümmten Oberfläche der Partikel sowie von gelösten, nicht verdampfenden Komponenten (zum Beispiel Salze) auf den Kondensationsvorgang erlauben, sind in der bereits vorstehend zitierten Habilitationsschrift „Messen, Konditionieren und Abscheiden feinsten Aerosolpartikel“ von Dr. -Ing. habil. Bernd A. Sachweh, Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Universität Kaiserslautern, 1996 (dort Gleichungen 2-37 und 2-38) beschrieben.

Mit dieser Vorgehensweise ist es nun möglich, den Verlauf der Partikelgröße über die Kolonnenhöhe segmentweise zu berechnen und somit die optimale Position zur Zwischenabscheidung der Aerosole zu bestimmen.

Erfindungsgemäß wird an der oder den Trennstellen, die wie oben beschrieben berechnet wurden, ein Einbau bzw. Einbauten vorgesehen, die in einem zumindest partiell gefluteten Betriebszustand betrieben werden. Unter dem Begriff partiell geflutet wird verstanden, dass in Teilbereichen des Einbaus, die nicht zusammenhängend sein müssen, eine kontinuierliche Flüssigphase erzwungen wird.

Es ist beispielsweise aus DE-A 199 36 380 bekannt, Kolonneneinbauten zur Verbesserung der Stoff- und Wärmetransportvorgänge gezielt im gefluteten Zustand zu betreiben. Maßgeblich hierfür ist die Geometrie der Einbauten sowie die eingestellten Flüssigkeits- und Gasmengen durch die Einbauten. Der Mechanismus des Flutens lässt sich phänomenologisch durch zwei Vorgänge veranschaulichen: zum einen wird der an den Einbauten abfließende Flüssigkeitsfilm aufgestaut und zum anderen werden vom Gasstrom nach oben mitgeführte Flüssigkeitstropfen aufgestaut.

Bevorzugt bestimmt man die Trennstelle(n) dergestalt, dass die Aerosole dort mindestens 80 % ihrer maximalen Partikelgröße aufweisen. Besonders bevorzugt bestimmt man die Trennstelle(n) dergestalt, dass die Aerosole dort mindestens 90 % ihrer maximalen Partikelgröße aufweisen.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante werden die trennwirksamen Einbauten an einer einzigen Trennstelle segmentiert.

Der Einbau bzw. die Einbauten an der oder den Trennstellen kann den gesamten Innendurchmesser der Trennkolonne ausfüllen, es ist jedoch auch möglich, den Einbau (die Einbauten) in der Weise auszubilden, dass er (sie) den Innendurchmesser der Trennkolonne nur teilweise ausfüllt (ausfüllen). Dies kann insbesondere vorteilhaft sein, um einen zumindest partiell gefluteten Betriebszustand des Einbaus aufgrund der höheren Gasgeschwindigkeit durch den Einbau einfacher zu bewirken.

Bezüglich der konkreten konstruktiven Ausgestaltung des Einbaus gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen. Möglich sind beispielsweise Füllkörperschüttungen, wobei die Füllkörper grundsätzlich jede Geometrie annehmen können, strukturierte Packungen, Böden, die mit einer Sprudelschicht betrieben werden sowie Gestricke, Gewirke oder Vliese aus Metallen, Kunststoffen oder Glas.

Bevorzugt werden Einbauten mit spezifischen Oberflächen im Bereich von 60 bis 2500 m²/m³ und Porositäten im Bereich von 85 bis 98 %, bevorzugt von 91 bis 96 %.

Es ist vorteilhaft, vor dem Einbau (den Einbauten) einen externen Gas-, Dampf- und/oder Flüssigkeitsstrom in die Trennkolonne einzuleiten, um den zu reinigenden Gasstrom zu sättigen oder zu übersättigen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann über eine externe Flüssigkeitszu- und/oder -abführung ein vom Gasstrom unabhängiger, definierter Druckverlust über den Einbau erzeugt werden. Vorteilhaft ist ein Druckverlust über dem Einbau im Bereich von 0 bis 200 mbar, bevorzugt im Bereich von 5 bis 40 mbar.

Die zumindest partielle Flutung des Einbaus kann über die in der Trennkolonne zur Absorption geführte Waschflüssigkeit, über Flüssigkeitstropfen, die vom Gasstrom in den Einbau miteingetragen werden, erzeugt werden. Möglich ist auch eine externe Flüssigkeitszufuhr zum Einbau, wobei die extern zugeführte Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung wie die Waschflüssigkeit hat oder hiervon verschieden sein kann.

Bevorzugt werden Höhen der Einbauten im Bereich von 100 bis 500 mm.

Das Verfahren ist nicht eingeschränkt bezüglich der Stromführung von zu reinigendem Gasgemisch und Waschflüssigkeit; Gleich- und Gegenstromfahrweise sind gleichermaßen möglich.

Das Verfahren ist nicht eingeschränkt bezüglich Betriebsdruck- und Temperatur. Möglich ist ein Betrieb bei Atmosphärendruck, bei Unter- oder Überdruck, mit oder ohne äußerer Wärmezufuhr- und -abfuhr.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch eine Trennkolonne, in der in dem aus einem gasförmigen Ausgangsgemisch eine oder mehrere Komponenten an trennwirksamen Anbauten abgetrennt werden, wobei in einer Gasphase Aerosole vorhanden sind oder gebildet werden, die dadurch gekennzeichnet ist, dass er an einer oder mehreren Trennstellen segmentiert ist, die man wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert bestimmt, dass er an jeder Trenn-
10 stelle mit einem Einbau ausgestattet ist, den man wie in Anspruch 1 definiert betreibt und dass man über eine externe Flüssigkeitszufuhr- und/oder -abfuhr am zumindest teilweise geflutet betriebenen Einbau (an den zumindest teilweise geflutet betriebenen Einbauten) einen definierten Druckverlust erzeugt.

- 15 Bevorzugt wird der Druckverlust am zumindest partiell geflutet betriebenen Einbau (an den zumindest partiell geflutet betriebenen Einbauten) im Bereich von 0 bis 200 mbar, insbesondere im Bereich von 5 bis 40 mbar, eingestellt.

Die Trennkolonne ist vorteilhaft an einer einzigen Trennstelle segmentiert.

20

In vorteilhafter Weise wird der zumindest partiell geflutet betriebene Einbau (die zumindest partiell geflutet betriebenen Einbauten) dergestalt ausgebildet, dass der Innendurchmesser der Trennkolonne nur teilweise ausgefüllt wird.

25

Der zumindest partiell geflutet betriebene Einbau ist bevorzugt eine Füllkörperschüttung, eine strukturierte Packung ein mit Sprudelschicht mit kontinuierlicher flüssiger und disperser gasförmiger Phase betriebener Boden oder ein Gestrück, Gewirk oder Vlies aus Metall, Kunststoff oder Glas.

- 30 Hierbei ist es bevorzugt, partiell geflutet betriebene Einbauten mit spezifischen Oberflächen im Bereich von 60 bis 2500 m²/m³ und Porositäten im Bereich von 85 bis 98 %, bevorzugt im Bereich von 91 bis 96 % einzusetzen.

- 35 Bevorzugt ist die Trennkolonne ein Gaswäscher, dem man ein gasförmiges Ausgangsgemisch und eine Waschflüssigkeit, bevorzugt im Gegenstrom, zuführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Trennkolonnen sind besonders geeignet zur Reinigung von Gasgemischen, die zur Bildung von Kondensationsaerosolen neigen, insbesondere von Gasströmen, die gasförmige Halogenwasserstoffe, insbesondere Chlorwasserstoff und/oder Bromwasserstoff, gasförmiges Schwefeltrioxid, gasförmige Schwefelsäure oder gasförmiges Stickstoffdioxid enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Trennkolonnen sind gleichermaßen geeignet zur Reinigung von Gasgemischen, die zur Bildung von Reaktionsaerosolen neigen, insbesondere von Gasgemischen, enthaltend gasförmigen Ammoniak und gasförmigen Chlorwasserstoff. Beispielhaft genannt seien hierzu auch Reaktionsgemische aus Verbrennungsvorgängen.

Eine weitere vorteilhafte Verwendung betrifft die Reinigung von Gasgemischen, die zur Bildung von Sublimationsaerosolen neigen.

Die gefundene Lösung weist gegenüber bekannten Verfahren zur Vermeidung des aerosolbedingten Austrages aus Trennkolonnen sowohl technische als auch wirtschaftliche Vorteile auf.

Sie kann als einfache Nachrüstmaßnahme in bereits vorhandene Trennkolonnen, insbesondere Gaswäscher eingebracht werden, ohne dass hierfür zusätzliche Betriebsmittel oder eine Änderung der Betriebsparameter zur Einhaltung der Emissionsgrenzen erforderlich wären.

Gegenüber Venturiwäschern oder Tiefbettdiffusionsfiltern weist die gefundene Lösung günstigere Betriebs- und/oder Investitionskosten auf.

Darüber hinaus weist das erfindungsgemäße Verfahren eine erhöhte Flexibilität auf, da die Anströmgeschwindigkeit der Gasphase über einen weiten Betriebsbereich ohne deutliche Beeinflussung der Abscheideleistung variiert werden kann, indem die Flüssigkeitsdosierung zum zumindest partiell geflutet betriebenen Einbau extern, beispielsweise über eine Differenzdruckmessung, geregelt wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die Betriebstemperatur niedrig ist, was den Absorptionsvorgang zahlreicher Gaskomponenten in eine wässrige Waschlösung erheblich verbessert.

Die niedrigen Betriebstemperaturen sind insbesondere beim Einsatz von korrosiven Stoffsystemen, beispielsweise von halogenwasserstoffhaltigen Gemischen, vorteilhaft, da die Werkstoffbeanspruchung dadurch geringer ist. Darüber hinaus ist durch eine Kreislaufweise in Verfahren zur Absorption von Halogenwasserstoffen, insbesondere Chlorwasserstoff, enthaltenden Gasgemischen die Herstellung hochkonzentrierter Halogenwasserstoffsäurelösungen, insbesondere hochkonzentrierter Salzsäure-Lösungen, möglich.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Figur sowie von Anwendungsbeispielen näher erläutert.

10 Es zeigen im Einzelnen:

Figur 1 eine erste bevorzugte Ausführungsform eines Gaswäschers zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

15 Figur 2 einen Ausschnitt aus einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eines Gaswäschers zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und

Figur 3 die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse zur Bestimmung der Reinigungsleistung eines Gaswäschers nach dem Stand der Technik mit Gegenüberstellung von Gaswäschern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

In den Figuren bezeichnen gleiche Bezugszeichen gleiche oder entsprechende Merkmale.

25 Die schematische Darstellung in Fig. 1 zeigt einen Gaswäscher 1, dem im unteren Bereich desselben, das gasförmige Ausgangsgemisch G und im Gegenstrom hierzu die Waschflüssigkeit L zugeführt und an herkömmlichen trennwirksamen Einbauten 2 miteinander in Kontakt gebracht werden. In Abhängigkeit vom Temperatur-, Druck- und Zusammensetzungsprofil im Gaswäscher 1 kann im unteren, mit trennwirksamen Einbauten 2 ausgestatteten Bereich desselben eine Aerosolbildung durch Gasphasenreaktion und/oder Kondensation und/oder Desublimation stattfinden. Der aerosolbeladene Gasstrom aus diesem Bereich des Gaswäschers strömt anschließend durch einen Einbau 3, der partiell oder vollständig geflutet betrieben wird. Dies ist beispielsweise möglich, indem dem Einbau 3 Waschflüssigkeit aus dem darüber befindlichen Bereich des Gaswäschers 1 oder über eine externe Zuleitung 4 zugeführt wird. Die extern zugeführte Flüssigkeit kann einem Behälter für Waschflüssigkeit 5 oder dem Sumpfablauf 6 des Gaswäschers 1 über eine Rückführungsleitung 7 und einen Wärmetauscher 8 zugeführt werden.

Es ist auch möglich, im Gaswäscher 1 ablaufende Waschflüssigkeit oberhalb des Einbaus 3 in einem Flüssigkeitssammler 9 aufzufangen und über eine interne oder externe Flüssigkeitsleitung 10 am Einbau 3 vorbei in den unteren Abschnitt des Gaswäschers zu führen. In dieser Ausführungsform wird der Einbau 3 durch vom aufsteigenden Gasstrom mitgeführte Flüssigkeit in Form von Tropfen oder Kondensat befeuchtet.

Der aerosolbeladene Gasstrom wird nach Durchströmen des Einbaus 3 auf einen zweiten, mit herkömmlichen trennwirksamen Einbauten 2 bestückten Abschnitt des Gaswäschers 1 gegeben, wobei die trennwirksamen Einbauten 2 in diesem Apparateabschnitt sowohl trocken als auch über eine externe Zuleitung 11 mit Waschflüssigkeit zur weiteren absorptiven Abreicherung beaufschlagt betrieben werden können. Die Waschflüssigkeit kann ebenfalls dem Behälter 5 oder dem Sumpfablauf 6 des Gaswäschers über eine Rückführung 7 und einem Wärmetauscher 8 zugeführt werden. Am Kolonnenkopf ist vorteilhaft ein Tropfenabscheider 12 vorgesehen, um den Mitriss von groben Tropfen (Partikeldurchmesser $>> 10 \mu\text{m}$) im gereinigten Gasstrom, der am Kolonnenkopf abgezogen wird, zu vermeiden. Die beladene Waschflüssigkeit wird über den Sumpfablauf des Gaswäschers 1 abgezogen.

Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt aus einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eines Gaswäschers 1 zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei der Einbau 3, der partiell oder vollständig geflutet betrieben wird und zwischen zwei Bereichen mit herkömmlichen trennwirksamen Einbauten 2 angeordnet ist, und der einen im Vergleich zum Innendurchmesser des Gaswäschers 1 geringeren Durchmesser aufweist. Der Einbau 3 ist im Gaskamin eines Tunnelbodens 13 angeordnet, auf dem in der in Fig. 2 dargestellten besonderen Ausführungsform Flüssigkeit bis zu einer bestimmten Höhe bezogen auf den Einbau 3 aufgestaut ist. Die Waschflüssigkeit wird über Abläufe 14 vom Tunnelboden 13 in den unteren Bereich des Gaswäschers 1 geleitet. Alternativ hierzu kann auch Waschflüssigkeit über eine externe Leitung 10 mit Absperr- und Fördereinrichtungen in den unteren Bereich des Gaswäschers 1 abgeführt werden. Der abgezogene Flüssigkeitsstrom kann über eine Differenzdruckmessung 15 geregelt werden, wodurch am Einbau 3 ein definierter Druckabfall eingestellt werden kann.

Anwendungsbeispiele

In einer Versuchsapparatur, die entsprechend der schematischen Darstellung in Fig. 2 aufgebaut war, wurde die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens im Stoffsystem Wasser, Chlorwasserstoff, Stickstoff untersucht. Die Versuchsapparatur bestand aus einem Gaswäscher mit einem Innendurchmesser von 100 mm, mit zwei Füllkörperschüttungen

von je 500 mm Länge aus handelsüblichen Kunststofffüllkörpern und zwar Hiflow®-Ringen der Fa. Rauschert mit einer spezifischen Oberfläche von $313 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und einer Porosität (Lückengrad) von 91 %. Zwischen den beiden Füllkörperschüttungen war ein Einbau eingesetzt, gebildet aus einem Drahtgestrick-Tropfenabscheider aus Kunststoff, mit einer Länge von 150 mm und einem Durchmesser von 50 mm. Es wurden zwei Drahtgestrick-Tropfenabscheider untersucht, die sich durch ihre spezifische Oberfläche und Porosität unterschieden, und zwar ein erster Drahtgestrick-Tropfenabscheider mit einer kleineren spezifischen Oberfläche, von $555 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und eine Porosität von 95,5 %, und ein zweiter Drahtgestrick-Tropfenabscheider mit einer größeren spezifischen Oberfläche, von $615 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und einer Porosität von 93,8 %. Der erste Einbau wurde partiell geflutet betrieben, der Druckverlust über den Einbau betrug 10 mbar. Der zweite Einbau wurde vollständig geflutet betrieben, der Druckverlust betrug 20 mbar.

Die Versuchsanordnung wurde bei Umgebungsdruck isotherm betrieben.

Als Waschflüssigkeit wurde ein 1 Gew.-%ige wässrige Salzsäurelösung eingesetzt, die auf eine Temperatur von 22°C temperiert wurde. Die Flüssigkeitsbelastung der Kolonne betrug $18 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$.

Der trockene zu reinigende Gasstrom von $14,6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Stickstoff wurde der Waschkolonne mit einer konstanten Chlorwasserstoff-Konzentration von 3100 Vol.-ppm und einer Eintrittstemperatur von 25°C zugeführt.

Dem zu reinigenden Gasstrom wurden feine feste Ammoniumchlorid-Partikel in einem Konzentrationsbereich von 10^5 bis $4,5 \cdot 10^7$ Partikel/ cm^3 als Kondensationskeime für die Aerosolbildung zugegeben. Die Größenordnung der Keime kann mit 0,05 bis $1 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden (vgl. K. Schaber: Chem. Eng. Sci., 1995(50), 8, S. 1347, Tabelle 1).

Die doppelt logarithmische Darstellung in Fig. 3 zeigt die Restgehalte an Chlorwasserstoff im gereinigten Gasstrom, y_{HCl} , in Vol.-ppm in Abhängigkeit von der Partikelanzahl n im zu reinigenden Gasstrom, in $1/\text{cm}^3$, für jeweils einen Gaswäscher nach dem Stand der Technik (Kurve I, mit Dreiecken markiert), sowie für einen erfindungsgemäßen Gaswäscher, mit einem partiell geflutet betriebenen Einbau (Kurve II, die Messpunkte sind als Kreise dargestellt) bzw. mit einem geflutet betriebenen Einbau (Kurve III, die Messpunkte sind als Quadrate dargestellt).

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass durch den erfindungsgemäßen Einsatz eines zumindest partiell geflutet betriebenen Einbaus im gesamten Partikelkonzentrationsbereich die Chlorwasserstoffkonzentration im gereinigten Gasstrom reduziert wird. Als besonders effektiv erwies sich der Betrieb mit einem vollständig gefluteten Einbau, der im technisch relevanten Keimzahlbereich bis 10^6 Partikel/cm³ zu einem gereinigten Gasstrom mit weniger als 30 Vol.-ppm Chlorwasserstoff führte.

BASF Aktiengesellschaft

11. Februar 2003
B02/0947 IB/HKE/bl**Patentansprüche**

5

1. Verfahren zur Reduzierung des aerosolbedingten Austrags aus einer Trennkolonne (1), in der aus einem gasförmigen oder flüssigen Ausgangsgemisch (G) eine oder mehrere Komponenten an trennwirksamen Einbauten (2) abgetrennt werden, wobei in einer Gasphase in der Trennkolonne (1) Aerosole vorhanden sind oder gebildet werden, dadurch gekennzeichnet, dass man die trennwirksamen Einbauten (2) an einer oder mehreren Trennstellen segmentiert, wobei man die Trennstelle(n) dergestalt bestimmt, dass die Aerosole an der oder den Trennstellen mindestens 50 % ihrer maximalen Partikelgröße aufweisen und dass man an jeder Trennstelle einen Einbau (3) vorsieht, den man zumindest partiell geflutet betreibt, wobei sich zumindest in Teilbereichen des Einbaus (3) eine kontinuierliche Flüssigphase ausbildet, an die die Aerosole gebunden werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Trennstelle (n) an der Stelle (den Stellen) vorsieht, an der (den) die Aerosole mindestens 80 % ihrer maximalen Partikelgröße aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Trennstelle(n) an der Stelle (den Stellen) vorsieht, an der (den) die Aerosole mindestens 90 % ihrer maximalen Partikelgröße aufweisen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die trennwirksamen Einbauten (2) an einer Trennstelle segmentiert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der zumindest partiell geflutet betriebene Einbau (die zumindest partiell geflutet betriebenen Einbauten) (3) den Innendurchmesser der Trennkolonne (1) nur teilweise ausfüllt (ausfüllen).
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der zumindest partiell geflutet betriebene Einbau (die zumindest partiell geflutet betriebenen Einbauten) (3) eine Füllkörperschüttung, eine strukturierte Packung, ein mit Sprudelschicht mit kontinuierlicher flüssiger und disperser gasförmiger Phase betrieb-

bener Boden oder ein Gestrick, Gewirk oder Vlies aus Metall, Kunststoff oder Glas ist (sind).

5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Oberfläche des zumindest partiell geflutet betriebenen Einbaus (der zumindest partiell geflutet betriebenen Einbauten) (3) im Bereich von 60 bis 2500 m²/m³ und die Porosität im Bereich von 85 bis 98 %, bevorzugt im Bereich von 91 bis 96 %, liegt.

10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man der Trennkolonne (1) stromabwärts vor dem zumindest partiell geflutet betriebenen Einbau (den zumindest partiell geflutet betriebenen Einbauten) (3), bezogen auf die Zuführung des gasförmigen oder flüssigen Ausgangsgemisches (G), einen externen Gas-, Dampf- und/oder Flüssigkeitsstrom zuführt, den man dergestalt regelt, dass er 15 die Sättigung oder Übersättigung der Gasphase in der Trennkolonne (1) bewirkt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man über eine externe Flüssigkeitszu- und/oder -abführung (4, 10) am zumindest partiell geflutet betriebenen Einbau (an den zumindest partiell geflutet betriebenen Einbauten) (3) einen definierten Druckverlust erzeugt. 20

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Druckverlust am zumindest partiell geflutet betriebenen Einbau (an den zumindest partiell geflutet betriebenen Einbauten) (3) im Bereich von 0 bis 200 mbar, bevorzugt im Bereich von 5 bis 40 mbar eingestellt wird. 25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennkolonne (1) ein Gaswäscher ist, dem man ein gasförmiges Ausgangsgemisch (G) und eine Waschflüssigkeit (L), bevorzugt im Gegenstrom, zuführt. 30

12. Trennkolonne (1), in der aus einem gasförmigen oder flüssigen Ausgangsgemisch (G) eine oder mehrere Komponenten an trennwirksamen Anbauten (2) abgetrennt werden, wobei in einer Gasphase Aerosole vorhanden sind oder gebildet werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennkolonne (1) an einer oder mehreren Trennstellen segmentiert ist, die man wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert bestimmt, dass die Trennkolonne (1) an jeder Trennstelle mit einem Einbau (3) ausgestattet ist, den man wie in Anspruch 1 definiert betreibt und dass man über eine externe Flüssigkeitszuführung einen externen Flüssigkeitsstrom zuführt, den man dergestalt regelt, dass er die Sättigung oder Übersättigung der Gasphase in der Trennkolonne (1) bewirkt. 35

sigkeitszu- und/oder -abführung (4, 10) am zumindest teilweise geflutet betriebenen Einbau (an den zumindest teilweise geflutet betriebenen Einbauten) (3) einen definierten Druckverlust erzeugt.

- 5 13. Trennkolonne (1) nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Druckverlust am zumindest partiell geflutet betriebenen Einbau (an den zumindest partiell geflutet betriebenen Einbauten) (3) im Bereich von 0 bis 200 mbar, bevorzugt im Bereich von 5 bis 40 mbar, eingestellt wird.
- 10 14. Trennkolonne (1) nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die trennwirksamen Einbauten an einer Trennstelle segmentiert sind.
- 15 15. Trennkolonne (1) nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der zumindest partiell geflutet betriebene Einbau (die zumindest partiell geflutet betriebenen Einbauten) (3) den Innendurchmesser der Trennkolonne (1) nur teilweise ausfüllt (ausfüllen).
- 20 16. Trennkolonne (1) nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der zumindest partiell geflutet betriebene Einbau (die zumindest geflutet betriebenen Einbauten) (3) eine Füllkörperschüttung, eine strukturierte Packung, ein mit Sprudelschicht mit kontinuierlicher flüssiger und disperser gasförmiger Phase betriebener Boden oder ein Gestrick, Gewirk oder Vlies aus Metall, Kunststoff ist (sind).
- 25 17. Trennkolonne (1) nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Oberfläche des zumindest partiell geflutet betriebenen Einbaus (der zumindest partiell geflutet betriebenen Einbauten) (3) im Bereich von 60 bis 2500 m²/m³ und die Porosität im Bereich von 85 bis 98 %, bevorzugt im Bereich von 91 bis 96 %, liegt.
- 30 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennkolonne (1) ein Gaswäscher ist, dem man ein gasförmiges Ausgangsgemisch (G) und eine Waschflüssigkeit (L), bevorzugt im Gegenstrom, zuführt.
- 35 19. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder einer Trennkolonne (1) nach einem der Ansprüche 12 bis 18 zur Reinigung von Gasströmen, die zur Bildung von Kondensationsaerosolen neigen, insbesondere von Gasströmen, die gasförmige Halogenwasserstoffe, insbesondere Chlorwasserstoff und/oder Bromwas-

serstoff, gasförmiges Schwefeltrioxid, gasförmige Schwefelsäure oder gasförmiges Stickstoffdioxid enthalten, und die in Kontakt mit wässrigen Lösungen kommen, insbesondere mit wässrigen Lösungen, die Ionen enthalten, die bei der Absorption der vorgenannten Stoffe in Wasser entstehen.

5

20. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder einer Trennkolonne (1) nach einem der Ansprüche 12 bis 18 zur Reinigung von Gasströmen, die zur Bildung von Reaktionsaerosolen neigen, insbesondere zur Reinigung von Gasströmen, die gasförmigen Ammoniak und gasförmigen Chlorwasserstoff enthalten.

10

21. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder einer Trennkolonne (1) nach einem der Ansprüche 12 bis 18 zur Reinigung von Gasströmen, die zur Bildung von Sublimationsaerosolen neigen.

BASF Aktiengesellschaft

11. Februar 2003
B02/0947 IB/HKE/bl

Zusammenfassung

5

Es wird ein Verfahren zur Reduzierung des aerosolbedingten Austrags aus einer Trennkolonne (1) vorgeschlagen, in der aus einem gasförmigen oder flüssigen Ausgangsgemisch (G) eine oder mehrere Komponenten an trennwirksamen Einbauten (2) abgetrennt werden, wobei in einer Gasphase Aerosole vorhanden sind oder gebildet werden, wobei man die trennwirksamen Einbauten (2) an einer oder mehreren Trennstellen segmentiert, die man dergestalt bestimmt, dass die Aerosole an der oder den Trennstellen mindestens 50 % ihrer maximalen Partikelgröße aufweisen und wobei man an jeder Trennstelle einen Einbau (3) vorsieht, den man zumindest partiell geflutet betreibt, unter Ausbildung einer kontinuierlichen Flüssigphase zumindest in Teilbereichen des Einbaus (3), an die die Aerosole gebunden werden.

10

15

(Fig. 2)

FIG. 2

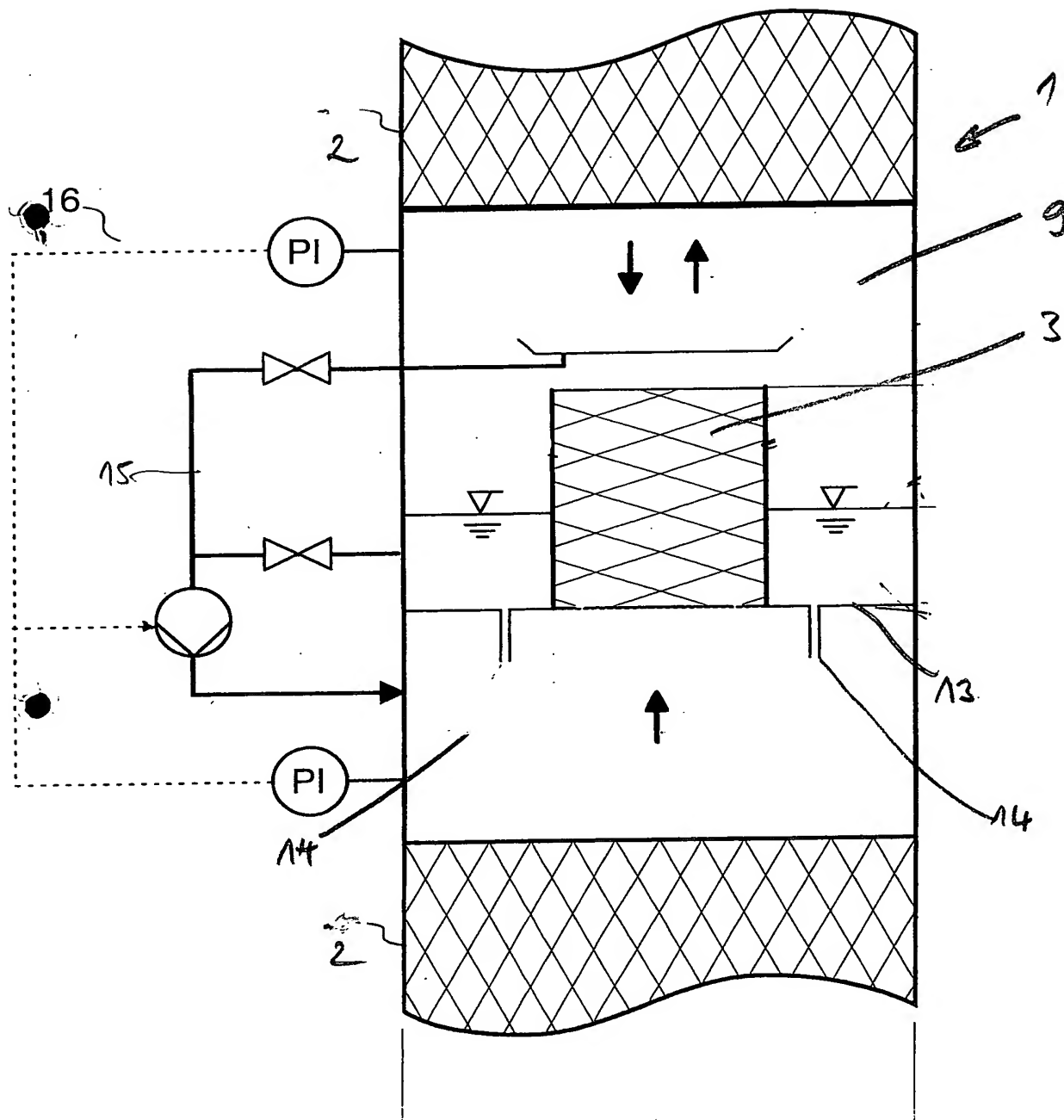


FIG. 1

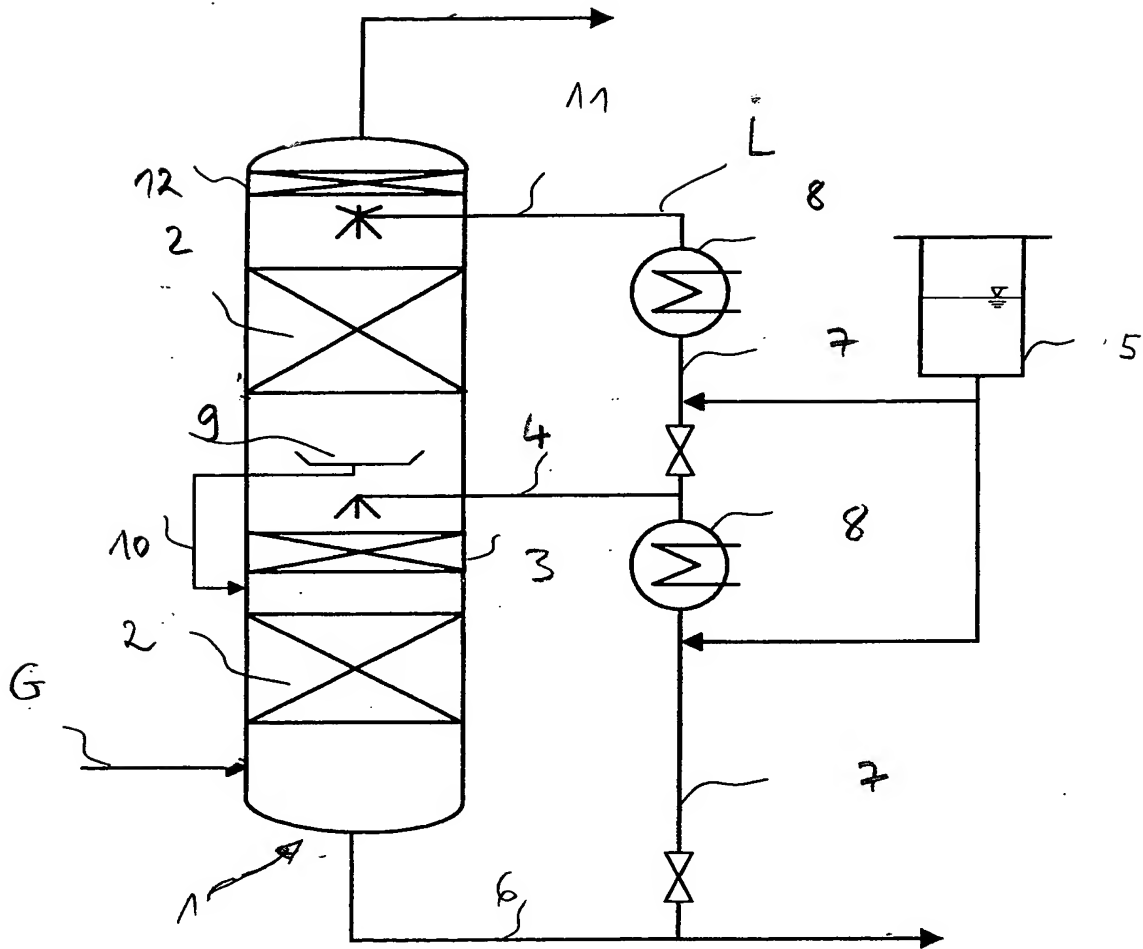


FIG. 2

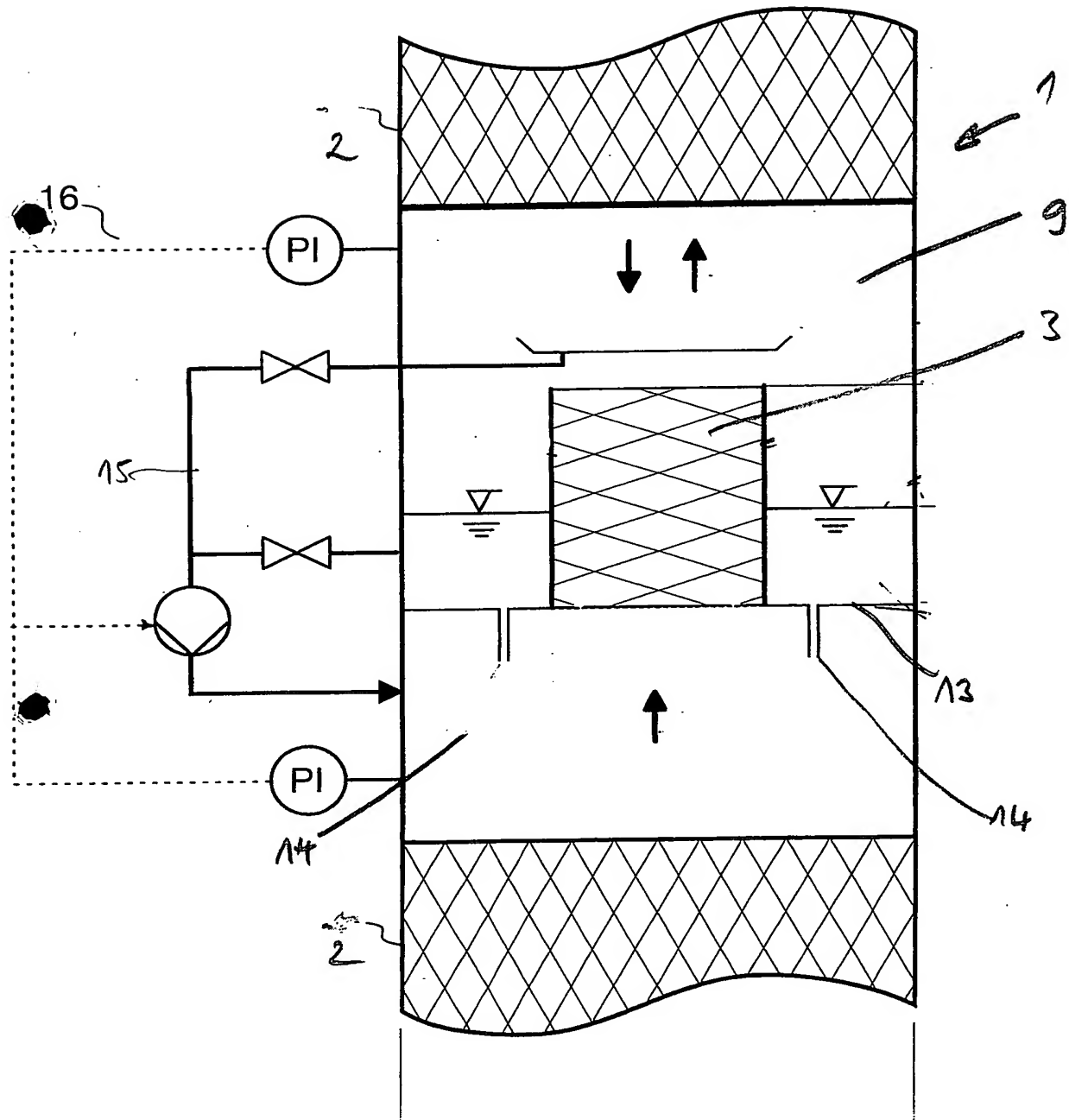


FIG. 3

y_{HCl} [Vol. ppm]

